

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

L37 ANSWER 3 OF 25 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

AN 1996:607313 HCAPLUS

DN 125:224707

TI Coating process for automobiles with chip-resistant coating compositions

IN Ishii, Masahiko; Natsume, Yoshiko; Sumitomo, Yasuo; Nakayama, Fumitaka

PA Shinto Paint Co Ltd, Japan; Toyota Motor Co Ltd

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 08182963	A2	19960716	JP 1994-340469	19941228 <--
PRAI	JP 1994-340469		19941228		

AB Title compns., useful as thin base coats for automobile bodies or thick coats for automobile bottom parts, contain 1-60 parts microgels with a diam. of 0.2-1.5  $\mu$ m and 100 parts polymer blends consisting of modified OH-contg. epoxy resins (prepd. from 100:10-70 OH-contg. epoxy resins and cyclic esters and/or their ring-opening polymers) having a no.-av. mol. wt. (Mn) of 500-5,000, polyester-polyols with Mn of 400-1,000, and blocked polyisocyanates and are cured to form films having a gel content of 70-100%, a glass-transition temp. of -20° to 0°, an elongation at 20° and -20° of 10-100% and 1-50%, resp., and a 20° tensile strength of 400-700 kg/cm<sup>2</sup>. A typical compn. contained Placel G 702 12.5, Desmophen 670 7.5, Burnock DB 980K 18.1, and Grandoll PP 2000S 1.4 parts.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-182963

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/14		L		
5/00		C		
7/24	3 0 2	U		
		V		
		T		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-340469	(71) 出願人	000192844 神東塗料株式会社 兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月28日	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72) 発明者	石井 正彦 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	夏目 佳子 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 安達 光雄 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車車体の塗装方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 自動車車体外鋼板及び下回り部に良好な耐チップング性を有する塗装方法を提供する。

【構成】 (A) 水酸基を有するエポキシ樹脂と環状エステルおよび／又は環状エステルの開環重合物を反応させて得られる、水酸基を含有し、数平均分子量500～5000のエポキシ樹脂、(B) 水酸基を含有し、数平均分子量400～1000のポリエステルポリオール樹脂、(C) イソシアネート基がブロックされているポリイソシアネート化合物、(D) 粒子径0.2～1.5μのマイクロゲルとからなる塗料組成物を使用し、塗装後、該耐チップング塗料の塗膜ゲル分率が7.0～100%の範囲となる様乾燥させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 自動車車体に耐チップング塗料を塗装する塗装方法において、該耐チップング塗料が、

(A) 水酸基を有するエポキシ樹脂の樹脂固形分100重量部に対して、10～70重量部の環状エステルおよび／又は環状エステルの開環重合物を反応させて得られる、水酸基を含有し、数平均分子量500～5000のエポキシ樹脂、

(B) 水酸基を含有し、数平均分子量400～1000のポリエステルポリオール樹脂、

(C) イソシアネート基がブロックされているポリイソシアネート化合物、および

(D) 粒子径0.2～1.5μのマイクロゲルとを、

(C) 成分のイソシアネート基が(A)成分および

(B)成分の水酸基1当量に対し0.5～2.0当量、

また(D)成分が(A)、(B)、(C)成分の合計100重量部に対し、1～60重量部となる割合で配合した塗料組成物であって、該組成物の硬化塗膜のガラス転移温度が-20℃～0℃であって、伸び率が温度20℃において10～100%、温度-20℃において1～50%であり、抗張力が温度20℃において400～700Kg f/cm<sup>2</sup>である塗料組成物であり、該耐チップング塗料を塗装後、該耐チップング塗料の塗膜ゲル分率が70～100%の範囲となる様乾燥させることを特徴とする塗装方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車車体の塗装方法に関する。さらに詳しくは本発明は低膜厚での車体外鋼板用層間耐チップング塗料型塗装工程および膜厚300μ以上の車体下回り用耐チップング塗料の塗装が、1種の塗料を用いて良好なる耐チップング性能を有して可能となる自動車車体の塗装方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車車体の外板、たとえば車体外板下部や下回り部、足回り部は、走行中常に飛び石が強く衝突するために、いわゆる「チップングはがれ」が発生し、美観を低下させるとともに、はがれ部の車体鋼板が露出して発錆し、腐蝕が進行する。このため、従来より「チップングはがれ」に対する対策には重大なる関心が払われており、耐チップング性能にすぐれた塗料の研究開発が行われており、たとえば、車体外板下部のチップングはがれ対策としての自動車用プライマーまたは中塗組成物として、特定顔料を使用して傷がついても素地まで達しない塗料組成物(特開昭53-45813号公報)、イソシアネート化合物を利用した塗料組成物(特開昭54-73836号公報、特開昭57-68176号公報)などが提案されている。

【0003】しかしながら、粒子径が10～20μのタルク20～50重量%を含む組成物を使用する方法(特

開昭53-45813号公報)は、チップングによる傷は素地の鋼板面まで達しにくいので、車両の外鋼板自体の発錆は減少するが、上塗の剥離面積が大きくなり、美観を損ねるという欠点がある。

【0004】また、イソシアネートを使用した方法(特開昭54-73836号公報)は、耐チップング性能が十分でない欠点があり、また、水酸基をもったポリブタジエンとイソシアネート基とを反応させた化合物を用いた方法(特開昭57-68176号公報)の場合、耐チップング性能は良好となるが、上塗塗装後の仕上り外観が劣るという欠点がある。

【0005】また、車体下回りの防錆を目的とする、いわゆる、床裏用耐チップング塗料組成物が種々提案されており、たとえば、ポリオール、イソシアネートおよびアミノ樹脂を使用する組成物(特開平1-174570号公報)が知られているが、この組成物を用いた耐チップング塗料を使用する方法においては、良好なる耐チップング性能を得んとすれば、膜厚を300μ以上塗装する必要がある、膜厚が300μ以下になると、耐チップング性能が急激に低下する欠点がある。さらに塗膜外観が劣り、車体外鋼板としての使用に耐えないものである。

【0006】一方、車体外鋼板に、下塗である電着塗料と中塗塗料との間に耐チップング性能を向上させる目的にて、いわゆる「層間耐チップング塗料」を塗装する方法が提案されている。たとえば、軟質ポリエステル樹脂とメラミン樹脂からなる塗料組成物を塗装する方法、ポリヒドロキシ化合物とブロックイソシアネート化合物からなる塗料組成物を塗装する方法、マレイン酸をグラフトしたポリオレフィン樹脂からなる塗料組成物を塗装する方法などが知られている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら層間耐チップング塗料を使用する方法は、前述の自動車用中塗あるいはプライマー組成物を用いる場合と比較し、耐チップング性能は上回ることが可能であるものの、車体外鋼板における軽度なるチップングはがれを防止することが可能であるに過ぎず、車体下回り、あるいは足回りにおいて発生しうる重度なチップングはがれに対しては対応できない。また、1種の塗料を車体外鋼板においては25～150μの低膜厚で塗装し、下回り部においては300～500μの厚膜にて塗装する事により対応する方法が提案されているが、最小25μから、最大500μまでたれ、わきなど外観上の欠陥無しに塗装できる材料はいまだ見いだされていない。

【0008】従って、車体の塗装においては、下回り用耐チップング塗料、車体外鋼板用層間耐チップング塗料を別個に塗装しているのが現状である。かかる塗装法においては、2種の塗料を塗装することによる工程数増加のみならず、2種の塗料の塗り重ね部における層間付着

性低下等、問題を生ずるケースが見受けられる。

【0009】かかる現状から、車体外鋼板および下回り部を1種の塗料にて塗装し、両部位共に良好なる耐チッピング性を保持させることが可能な塗装方法を開発することが待ち望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる状況に鑑み、本発明者らは上述の問題点を改良するため鋭意研究を重ね、車体外鋼板および下回り部を1種の塗料にて塗装し、良好なる耐チッピング性能を発揮する塗装方法を見出し、遂に本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明は、自動車車体に耐チッピング塗料を塗装する塗装方法において、該耐チッピング塗料が、(A) 水酸基を有するエポキシ樹脂の樹脂固形分100重量部に対して、10~70重量部の環状エステルおよび/又は環状エステルの開環重合物を反応させて得られる、水酸基を含有し、数平均分子量500~5000のエポキシ樹脂、(B) 水酸基を含有し、数平均分子量400~1000のポリエステルポリオール樹脂、(C) イソシアネート基がブロックされているポリイソシアネート化合物、および(D) 粒子径0.2~1.5 $\mu$ のマイクロゲルとを、(C)成分のイソシアネート基が(A)成分および(B)成分の水酸基1当量に対し0.5~2.0当量、また(D)成分が(A)、(B)、(C)成分の合計100重量部に対し、1~60重量部となる割合で配合した塗料組成物であって、該組成物の硬化塗膜のガラス転移温度が-20℃~0℃であって、伸び率が温度20℃において10~100%、温度-20℃において1~50%であり、抗張力が温度20℃において400~700Kgf/cm<sup>2</sup>である塗料組成物であり、該耐チッピング塗料を塗装後、該耐チッピング塗料の塗膜ゲル分率が70~100%の範囲となる様乾燥させ、次いで中塗塗料を塗装することを特徴とする塗装方法である。

【0012】本発明において用いられる耐チッピング塗料組成物について説明する。

【0013】本発明にて使用する塗料組成物に含まれる、水酸基を有するエポキシ樹脂の樹脂固形分100重量部に対して、10~70重量部の環状エステルを反応させて得られる、水酸基を含有し、数平均分子量500~5000のエポキシ樹脂(A)とは、ビスフェノールA系、ビスフェノールF系等のエポキシ樹脂と、環状エステル類および/または環状エステルの開環重合物類などを反応して生成する数平均分子量500~5000の水酸基含有エポキシ樹脂の1種または2種以上の混合物である。

【0014】かかる樹脂を用いる根拠を以下に述べる。発明者等の研究によれば、車体外鋼板に塗装する場合、塗膜外観を良好とするため25~150 $\mu$ の低膜厚で塗装することになるが、かかる膜厚域にて良好なる耐チッ

ピング性を得んとすれば、硬化塗膜のガラス転移温度が-20℃~0℃であって、伸び率が温度20℃において10~100%、温度-20℃において1~50%であり、抗張力が温度20℃において400~700Kgf/cm<sup>2</sup>の範囲である必要が有る。

【0015】400~700Kgf/cm<sup>2</sup>の範囲の抗張力は、石はねによる塗膜の傷つき、破れの防止に効果があり、膜厚を300~500 $\mu$ とする事により下回り部における重度なチッピングに対しても十分なる耐チッピング性を発揮する。

【0016】また、温度20℃において10~100%、温度-20℃において1~50%の伸び率を有することにより、耐チッピング塗料の素地上への十分なる付着性が25~500 $\mu$ の広範囲な膜厚域で均等に維持でき、チッピングはがれを防止できる。

【0017】また、自動車車体は、その使用される環境が概ね-20℃~40℃であり、かかる環境下で一定の物性を維持するためにはガラス転移点を-20℃~0℃の範囲とする必要が有る。かかる硬化塗膜の物性を実現するためには、ウレタン系樹脂を使用することが好ましく、たとえばポリエステルポリオールとブロックイソシアネートを組み合わせることにより、硬化塗膜のガラス転移温度が-20℃~0℃であって、伸び率が温度20℃において10~100%、温度-20℃において1~50%の範囲の物性を実現することが可能であるものの、この場合の抗張力は、ただか300Kgf/cm<sup>2</sup>であり、本発明の目的とする組成物は得られない。そこでポリエステルポリオールとブロックイソシアネートの組み合わせにビスフェノールA系エポキシ樹脂たとえばエビコート1004(油化シェルエポキシ株式会社製)を更に併用することにより、抗張力は400Kgf/cm<sup>2</sup>~700Kgf/cm<sup>2</sup>に向上するが、逆に温度20℃における伸び率が1~5%にまで低下し、目的とする物性は得られない。

【0018】一方、エポキシ樹脂に環状エステルを反応させて得られる、水酸基含有エポキシ樹脂をポリエステルポリオールとブロックイソシアネートの組み合わせに併用して用いると、前記硬化塗膜物性を得ることが可能であることを発明者等は見出し、本発明の耐チッピング塗料組成物に使用するものである。

【0019】エポキシ樹脂に環状エステルを反応させて得られる、水酸基含有エポキシ樹脂を用いることにより、目的とする硬化塗膜物性が得られる理由は、環状エステルを反応して得る直鎖状分子構造に起因する柔構造と、エポキシ樹脂主鎖が本来有するビスフェノール骨格に由来する剛構造の双方を同時に含有するためと考えられる。

【0020】かかる樹脂の例として、たとえば、エポキシ当量450グラム/1当量のビスフェノールA系エポキシ樹脂100重量部と、 $\epsilon$ -カプロラクトン25部の

5

反応物生成物、エポキシ当量700グラム/1当量のビスフェノールF系エポキシ樹脂100重量部とε-カプロラクトン16部の反応物生成物、エポキシ当量450グラム/1当量のビスフェノールA系エポキシ樹脂100重量部と、γ-バレロラクトン40部との反応生成物などが知られている。

【0021】エポキシ樹脂100重量部に対する上述の環状エステルの重量比が10重量部より少ないと、仕上り外観が低下し、また、70重量部より多いと耐チップング性が低下するため、好ましくない。環状エステルを反応して得られたエポキシ樹脂の数平均分子量は、5000~50000、好ましくは10000~40000である。分子量が500より低いと、耐チップング性能が低下し、また、5000を越えると塗装作業性が低下し、仕上り外観を損なうため、好ましくない。

【0022】また、水酸基を含有し、数平均分子量4000~10000のポリエステルポリオール樹脂(B)とは、多価アルコールと化学量論的より少ない量の多価カルボン酸および/またはそれらの無水物との反応生成物の1種または2種以上の混合物である。数平均分子量が400より低いと、耐チップング性能が低下し、また、1000を越える場合も同様に耐チップング性能、特に高温、高湿度環境などの劣化環境にさらされた後の耐チップング性能が低下し、好ましくない。

【0023】多価アルコールの例として例えばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、異性体ペンタンジオール類、異性体ヘキサジオール類またはオクタンジオール類例えば2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-、1,3-および1,4-ビス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサノン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどをあげることができる。

【0024】多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物の例として、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの二価カルボン酸、トリメリット酸などの三価カルボン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸などの多価カルボン酸無水物、二量体又は三量体の脂肪酸たとえばひまし油脂肪酸の三量体をあげることができる。

【0025】本発明に用いる塗料組成物においては、上述のエポキシ樹脂およびポリエステルポリオール樹脂の混合物を用いる。エポキシ樹脂(A)とポリエステルポリオール樹脂(B)の混合比は特に限定するものではないが、エポキシ樹脂100重量部に対しポリエステルポリオール樹脂50~90重量部が好ましい。

【0026】次に本発明にて使用する塗料組成物に含まれる、イソシアネート基がブロックされているポリイソ

6

シアネート化合物(C)とは、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、通常用いるブロック剤にてブロックした化合物の1種または2種以上の混合物であり、ポリイソシアネート化合物の例としては、2,4-および/または2,6-ジイソシアナートトルエン、2,4-ジイソシアナート-ジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジイソシアナート-ジシクロヘキシルメタン、ヘキサメチレンジイソシアネート、1-イソシアナート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナートメチルシクロヘキサンなどのジイソシアネート、これらジイソシアネートと、当量未満の多価アルコールたとえばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどとの反応によって生成したアダクト体、あるいは上記ジイソシアネートのビウレット三量体、上記ジイソシアネートのイソシアヌレート三量体などがあげられ、これらポリイソシアネート化合物に当量乃至当量以上のブロック化剤を反応させたものである。かかるブロック化剤の例としてはフェノール、p-置換フェノール、アルコール類、ε-カプロラクタム、ケトオキシム類、アセトンオキシム類などが知られており、種々選択が可能である。

【0027】上述のエポキシ樹脂(A)、ポリエステルポリオール(B)の混合物と、ブロックイソシアネート化合物(C)の配合比率は、エポキシ樹脂、ポリエステルポリオール混合物成分の水酸基1当量に対し、ブロックイソシアネート化合物のイソシアネート基が0.5~2.0当量となる割合で両成分を配合したものであり、イソシアネート基が0.5当量より少なくても、また、2.0当量より多くても、耐チップング性能が低下する。

【0028】本発明に用いる粒子径0.2~1.5μmのマикроゲルは、以下の目的にて使用するものである。すなわち、粒子径0.2~1.5μmのマикроゲルを含有することにより、塗料にチクソトロピック性を付与して、300μm以上の厚膜塗装でもたれを生じることなく塗装できる材料を得ることにある。通常、たれ限界を向上させるためには、微粒子炭酸カルシウム、微粒子状無水シリカ等を添加する方法が採られるが、これらの手段では耐チップング性能が低下する場合が多く、好ましくない。一方、マикроゲルを使用した場合は、かかる不具合が生ずることなく、たれ性をはじめとする塗装作業性と、耐チップング性能のバランスの良好なる塗料を得ることができる。かかる目的に対しては、マикроゲルの粒子径は0.2~1.5μm、好ましくは0.4~1.0μmの範囲が適当である。粒径が0.2μm未満あるいは1.5μmを越えるといずれも、塗料のチクソトロピック性が厚膜塗装に適さないため、300μm以上の厚膜での塗装性が低下し、たれ、わき、われ、はがれ等の欠陥を

生じやすく、その結果耐チップング性が低下することがある。

【0029】かかる目的にて、塗料組成物に含有する粒径0.2~1.5 $\mu$ のマイクロゲルとは分子中にエチレン性不飽和二重結合1個を有するアクリルまたはビニル単量体の1種または2種以上と、分子中にエチレン性不飽和二重結合2個以上を有する架橋性単量体の1種または2種以上とを懸濁重合させた後、生成したゲル粒子のうち粒径0.2~1.5 $\mu$ の成分を分取したものである。

【0030】使用する分子中にエチレン性不飽和二重結合1個を有するアクリルまたはビニル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アシル変性アクリレート、アシル変性メタクリレート等があげられる。

【0031】また、分子中にエチレン性不飽和二重結合2個以上を有する架橋性単量体の例としては、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、等があげられる。

【0032】アクリルまたはビニル単量体と架橋性単量体の比率は、9.9対1~1対9.9、好ましくは、9.5対5~7.0対3.0である。架橋性単量体が1以下であるとマイクロゲルが塗料中で溶解するため、好ましくない。

【0033】本発明に用いる塗料組成物は、上述のエポキシ樹脂、ポリエステルポリオール樹脂およびブロックイソシアネートおよびマイクロゲルからなる樹脂成分の他に、所望により、着色剤たとえばカーボンブラック、二酸化チタンなどの顔料類、三級アミン、有機錫化合物などの硬化触媒、流動性調整剤、消泡剤など各種添加剤およびトルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、ホロン、イソホロンなどのケトン類などの有機溶剤を含有することができる。これら、顔料、添加剤、溶剤等の含有量は、特に限定するものではないが、顔料類については、前述の硬化塗膜物性を得るため、樹脂成分総計量に対し、150重量%以下とすることが望ましい。

150重量%を越えると、20℃および-20℃における伸び率が共に低下することがある。

【0034】本発明においては、上述の塗料組成物を通常の塗装方法、たとえば、エアースプレー、エアレススプレー、静電塗装、浸漬塗装などの手段により車体外鋼板ならびに下回り部、足回り部に塗装するが、塗装膜厚は車体外鋼板で25~150 $\mu$ 、好ましくは25~75 $\mu$ である。25~150 $\mu$ の範囲で車体外鋼板部における良好な耐チップング性能が得られるが、25 $\mu$ より薄いと耐チップング性能が低下する。また150 $\mu$ より厚いと耐チップング性能はさらに向上するが、膜厚増大と共に車体重量が増加し、省エネルギー、コストの観点からも好ましくない。一方、車体下回り部および足回り部に対しては、膜厚範囲は300~500 $\mu$ である。300 $\mu$ より薄いと、車体下回り部あるいは足回り部に適用される重度なチップングに対し、耐性不足であり、500 $\mu$ を越えると、われ、はがれ、たれ、わき等の塗装欠陥が生ずることがあり、好ましくない。

【0035】塗料組成物は、上述の手段にて塗布後、加熱乾燥する。加熱乾燥の条件は、塗料組成物の塗膜ゲル分率が、70~100%好ましくは、75~99%の範囲となる条件である。70%未満であると、ピンホール、わき、または仕上り光沢低下など塗装作業性上の欠陥が生じるのみならず硬化塗膜物性の諸項目の中で、抗張力が低下することがあり好ましくない。特に車体外鋼板において層間耐チップング塗料として塗装する場合は、耐チップング塗料に引き続き塗装される中塗に含有される溶剤によって、耐チップング塗膜層が溶解し、硬化が不完全になるため、抗張力が低下する可能性が特に高い、と考えられる。

【0036】このような塗膜のゲル分率を得る乾燥条件の一例としては、100~140℃にて3分ないし30分である。車体外鋼板においては本発明により使用する塗料を塗装、乾燥後通常使用されている中塗、続いて上塗りを塗装する。車体下回り、足回りにおいては、通常は本発明により使用する塗料を塗装、乾燥後さらに他の塗料を塗り重ねることは行われないが、所望により他の塗料を塗り重ねても差し支えない。

【0037】本発明の塗装方法においては、耐チップング塗料に用いる組成物を除く、電着塗料、中塗塗料、上塗塗料に関しては、特に制限はなく、従来使用されている市販品を用いることができる。

【0038】以下、実施例をもって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、説明中、部及び%と表記したものは、特に断わりのない限り重量である。

【0039】

【実施例】

耐チップング塗料組成物1の製造

エポキシ樹脂として、ブラクセルG-702（エポキシ

当量1700グラム/1当量のビスフェノールA型エポキシ樹脂100部と、ε-カプロラクトン25部の反応生成物、数平均分子量4000、ダイセル化学工業株式会社製のキシレン溶液（樹脂固形分含有量60%）12.5部、ポリエステルポリオール樹脂として、デイスモフェン670（数平均分子量900、水酸基価140mg KOH当量、固形分100%、住友バイエルウレタン株式会社製）7.5部、ブロックイソシアネートとして、パーノックDB-980K（理論イソシアネート含有量10.5%、固形分75%、大日本インキ化学工業株式会社製）18.1部、マイクロゲルとして、グランドールPP-2000S（アクリルスチレン系マイクロゲル粉末、粒子径0.3~0.4μ、大日本インキ化学工業株式会社製）1.4部、キシレン35.3部、二酸化チタン25部、カーボンブラック0.2部をサンドミルを用いて混練し、耐チップング塗料を製造した。

【0040】耐チップング塗料2、3、4、5の製造  
表1に示す配合にて耐チップング塗料組成物1と同様にして耐チップング塗料2、3、4、5を製造した

【0041】実施例 1  
化成処理を施し、カチオン電着塗装を行った車体外鋼板に、耐チップング塗料1を乾燥膜厚30μになるようスプレー塗装し、100℃×5分乾燥した。次いで、ポリエステル・メラミン樹脂系中塗料を乾燥膜厚30μになるようスプレー塗装し、140℃×20分焼付けた。さらに、ポリエステル・メラミン樹脂系上塗料を乾燥膜厚30μになるようスプレー塗装で塗重ね、140℃×20分焼付けた。次にカチオン電着塗装を行った別の車体外鋼板に、耐チップング塗料1を、乾燥膜厚400μとなるよう塗装し、140℃×20分焼付けた。

【0042】得られた試験板を、各種塗膜性能試験に供したところ、表2に記載する如く結果は良好であり、車体外鋼板用層間耐チップング塗料としても、車体下回り用耐チップング塗料としても良好なる耐チップング性を有する塗装方法であることが確認された。

【0043】実施例 2~6  
実施例1と同様に試験板を作成し、塗膜性能試験を実施した。結果は表2に記載する如く、夫々耐チップング塗料1、2、3、4、5のいずれもが車体外鋼板用に層間耐チップング塗料として用いても、また、車体下回り塗装用として用いても良好であった。

【0044】比較例 1  
比較例として、ポリエステルポリオール、ブロックイソシアネートおよびアミノ樹脂からなる組成物を用い、耐チップング塗料6を製造した。耐チップング塗料6を実施例1と同様に塗装して試験板を作成し、耐チップング性試験を実施したが、実用に耐えないものであった。

【0045】なお、耐チップング塗料6の製造は、次のとおり実施した。アジピン酸633部、トリメチロールプロパン109部、ネオペンチルグリコール206部、

ジエチレングリコール210部、ジブチルチンオキサイド0.5部を180℃~240℃の反応温度で脱水反応を行い、酸価が1.5に達した時点で反応を停止し、キシレン125部、セロソルブアセテート125部にて希釈し、ポリエステルポリオールを得た。次にこのポリエステルポリオール100部に、オレスターP49-75S（トリメチロールプロパンとトルエンジイソシアネートが反応したプレポリマー、不揮発分75%、三井東圧化学株式会社製）1000部にメチルエチルケトオキシム260部を滴下して製造したブロックイソシアネート（樹脂固形分60%、有効NCO%11.9%）83.9部、ユーバン2020（ブチル化メラミン樹脂、不揮発分80%、三井東圧化学株式会社製）24.5部、炭酸カルシウム222部、カーボンブラック2部を配合した。

【0046】比較例 2~4

表3の比較例2~4は、本発明の範囲外の塗装方法により、試験板を作成したものである。いずれも、耐チップング性能に問題があり、実用に耐えないものであった。

20 【0047】比較例 5~8

表4の比較例5~8は、本発明の範囲外の塗料組成物を用い試験板を作成した例である。耐チップング塗料の組成は、表-1に7、8、9及び10で示した。いずれも、耐チップング性能に問題があり、実用に耐えないものであった。

【0048】なお、各種試験は次に記載する試験条件に基づき実施した。

【0049】(1) 外観

30 上塗後の塗膜を目視にて観察し、タレ、わき、ピンホール、光沢むらなどの欠陥の有無をチェックする。

【0050】(2) 耐チップング性①

車体外鋼板におけるチップングを再現させる試験条件として耐チップング性①の試験を下記の通り実施した。飛石試験機（スガ試験機株式会社、JA-400型）を使用し、同試験機の資料ホルダーに塗装試験板を水平から角度20°になるよう斜めに取り付け、500gの玄武岩7号碎石を同試験機の圧力で4Kg/cm<sup>2</sup>の空気圧で噴射し、衝突させる。その後、試験板は水洗・乾燥させ、チップングによって浮き上がった塗膜を粘着テープで除去してから、はがれ傷の程度を5段階評価（良好◎~最も劣る×）した。

【0051】(3) 耐チップング性②

40 車体下回り部におけるチップングを再現させる試験条件として耐チップング性②の試験を下記の通り実施した。飛石試験機（スガ試験機株式会社、JA-400型）を使用し、同試験機の資料ホルダーに塗装試験板を角度90°になるよう斜めに取り付け、500gの玄武岩7号碎石を同試験機の圧力で4Kg/cm<sup>2</sup>の空気圧で噴射し、衝突させる。その後、試験板は水洗・乾燥させ、チップングによって浮き上がった塗膜を粘着テープで除去



してから、はがれ傷の程度を5段階評価（良好◎～最も劣る×）した。

【0052】(4) 耐水性

試験板を40℃の温イオン交換水に240時間浸漬し、取り出し後、直ちに水滴をぬぐい取り、外観の異常有無を確認し、さらにカッターナイフで幅2mmのクロスハ＊

＊ツチを100個切り込み、粘着テープを用いて剥離試験を実施する。剥離が無く、100個の基盤目が全て残留している場合を合格とする。

【0053】

【表1】

表-1

耐チップング塗料No.	1	2	3	4	5	7	8	9	10
【エポキシポリオール樹脂】									
ブラクセルG-702の 60%キシレン溶液	12.5	12.5	12.5	-	-	-	-	-	-
ブラクセルG-401の 60%キシレン溶液	-	-	-	12.5	12.5	12.5	-	-	12.5
エピクロンH201-60BT	-	-	-	-	-	-	12.5	-	-
エピコート1004の 60%キシレン溶液	-	-	-	-	-	-	-	12.5	-
【ポリエステルポリオール樹脂】									
ディスモフェン670	7.5	-	-	7.5	-	-	-	-	-
ディスモフェン1150	-	6.0	4.5	-	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
【ブロックイソシアネート】									
バーノックDB-980K	18.1	17.8	19.2	18.1	17.0	17.0	18.5	17.0	7.4
【マイクロゲル】									
グランドールPP2000S	1.4	1.4	1.4	2.7	1.4	0	2.7	2.7	1.3
キシレン	35.3	37.2	32.1	34.0	33.3	34.7	30.5	32.0	42.8
二酸化チタン	25.0	25.0	30.0	25.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
カーボンブラック	0.2	0.1	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
OH/NCO比	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.2	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/0.4

注：ディスモフェン1150（数平均分子量900、水酸基価155mg KOH当量、固形分100%、住友バイエルウレタン株式会社製）

ブラクセルG-401（エポキシ当量900グラム/1当量のビスフェノールA型エポキシ樹脂100部と、ε-カプロラクトン12部の反応生成物、

数平均分子量1900、ダイセル化学工業製）

エピクロンH201-60BT（ビスフェノールA型エポキシ樹脂と水酸基含有カルボン酸とのエステル化反応体、数平均分子量2200、固形分60%、水酸基価120mg KOH当量、大日本インキ化学工業製）

【0054】

【表2】

表-2

実施例または比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
耐チップピング強度No. 1	1		2	3	4	5
硬化温度ガラス転移温度	-10℃	-5℃	-10℃	-10℃	-10℃	-10℃
硬化強度抗張力(20℃)	500Kg/cm <sup>2</sup>	500Kg/cm <sup>2</sup>	600Kg/cm <sup>2</sup>	650Kg/cm <sup>2</sup>	500Kg/cm <sup>2</sup>	600Kg/cm <sup>2</sup>
硬化強度伸び率(-20℃)	10%	15%	5%	10%	5%	10%
硬化強度伸び率(20℃)	50%	65%	75%	60%	50%	50%
塗装工程	外周板用	下回り用	外周板用	下回り用	外周板用	下回り用
塗装法	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装
乾燥膜厚	30μ	400μ	50μ	500μ	60μ	60μ
乾燥条件	100℃×5分	140℃×20分	140℃×20分	140℃×20分	100℃×5分	140℃×5分
中塗り膜厚	30μ	(無し)	30μ	(無し)	30μ	(無し)
上塗り膜厚	30μ	(無し)	30μ	(無し)	30μ	(無し)
ゲル分率	80%	96%	90%	98%	80%	98%
外観	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
耐チップピング性①	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐チップピング性②	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	合格	合格	合格	合格	合格	合格

表-3

実例または比較例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
耐チップピング試験No.	6	1	2	3
硬化温度ガラス転移温度	5℃	-5℃	-10℃	-10℃
硬化強度抗張力 (20℃)	300Kg/cm <sup>2</sup>	350Kg/cm <sup>2</sup>	600Kg/cm <sup>2</sup>	600Kg/cm <sup>2</sup>
硬化延伸率 (-20℃)	5%	15%	5%	10%
硬化延伸率 (20℃)	25%	65%	75%	60%
塗装工程	外観使用	外観使用	外観使用	外観使用
塗装法	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装
乾燥厚	50μ	40μ	400μ	10μ
乾燥条件	100℃×5分	50℃×10分	120℃×20分	110℃×20分
ゲル分率	60%	90%	65%	95%
外観	つや引け	われ	つや引け	異常無し
耐チップピング性①	×	△	○	×
耐チップピング性②		剥離発生	剥離発生	×
耐水性	合格	合格	合格	ふくれ

【0056】

【表4】

表-4

実施例または比較例	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
耐チップング塗料No	7	8	9	10
硬化塗膜ガラス転移温度	-10℃	10℃	5℃	-1℃
度				
硬化塗膜抗張力 (20℃)	600Kg/cm <sup>2</sup>	450Kg/cm <sup>2</sup>	700Kg/cm <sup>2</sup>	500Kg/cm <sup>2</sup>
硬化塗膜伸び率 (-20℃)	10%	1%	0.5%	5%
硬化塗膜伸び率 (20℃)	50%	5%	2%	25%
塗装工程	外装用	下回り用	外装用	下回り用
塗装法	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装	スプレー塗装
乾燥膜厚	50μ	400μ	50μ	400μ
乾燥条件	100℃×5分	140℃×20分	110℃×5分	140℃×20分
ゲル分率	80%	95%	60%	50%
外観	異常無し	全面たれ	つや引け	異常無し
耐チップング性①	×	△	×	×
耐チップング性②		テスト不可	×	×
耐水性	合格	テスト不可	ふくれ	はくり

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、従来困難であった、25μ～150μの低膜厚での車体外鋼板用層間耐チップング塗料型塗装工程および膜厚300～500μの車体

下回り用耐チップング塗料の塗装が、1種の塗料を用いて可能となり、良好なる耐チップング性能を有する車体の塗装が達成される。

フロントページの続き

(72)発明者 住友 靖夫

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 神  
東塗料株式会社内

(72)発明者 中山 文孝

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 神  
東塗料株式会社内